

RECEIVED

26 APR 2004

PCT/JP03/14157

13.1.2004

00/532671

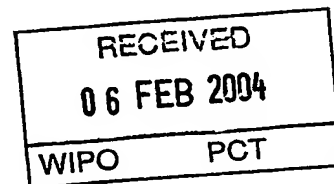
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月 8日

出願番号
Application Number: 特願2002-325656
[ST. 10/C]: [JP2002-325656]



出願人
Applicant(s): 日本化薬株式会社
株式会社ポラテクノ

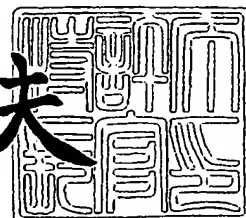
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 NKS2490

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県さいたま市北袋町 2 - 3 3 6 - 2 0 9

 【氏名】 藤澤 秀好

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 1 7 - 1 - 1 0 1

 【氏名】 田中 興一

【特許出願人】

 【識別番号】 000004086

 【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

 【代表者】 中村 輝夫

 【電話番号】 03-3237-5234

【特許出願人】

 【識別番号】 594190998

 【氏名又は名称】 株式会社ポラテクノ

 【代表者】 高瀬 光市

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010319

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

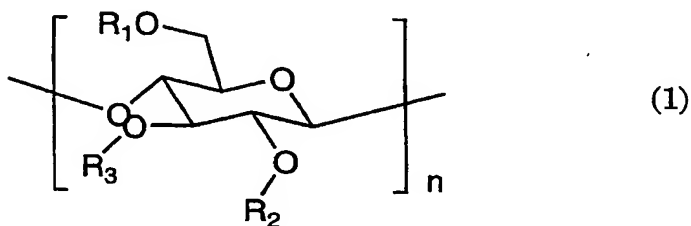
【発明の名称】 液晶性配合組成物およびこれを用いた位相差フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種類以上のセルロース誘導体と、少なくとも1種類以上の、前記セルロース誘導体とは別の特定方向に配向可能な液晶性化合物を必須成分として含有する液晶性配合組成物。

【請求項2】 セルロース誘導体が下記の構造を有するものである請求項1に記載の液晶性配合組成物。

【化1】



(式(1)中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は水素原子又は置換基であり、 R_1 、 R_2 および R_3 は同じであっても異なってもよいが、 R_1 、 R_2 及び R_3 のすべてが水素原子ということはない。また n は10以上の整数である。)

【請求項3】 式(1)において、 R_1 、 R_2 及び R_3 がアシルオキシアルキル基及び／又はカルバモイルオキシアルキル基である請求項2に記載の液晶性配合組成物。

【請求項4】 セルロース誘導体と液晶性化合物との混合比が前者が10以上90以下、後者が90以上10以下(いずれも重量比)である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の液晶性配合組成物。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれか一項に記載の配合組成物と反応性化合物又は有機溶媒とからなり、リोटロピック液晶状態を示すことを特徴とするリोटロピック液晶性配合組成物。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれか一項に記載の液晶性配合組成物をラビン

グ処理された基板上で配向させてなる位相差フィルム。

【請求項7】波長450nmにて測定した位相差値(R_e450)と波長550nmにて測定した位相差値(R_e550)及び波長650nmにて測定した位相差値(R_e650)の間に、 $R_{e450} \leq R_{e550} \leq R_{e650}$ の関係が成立するように調整されてなる請求項6に記載の位相差フィルム。

【請求項8】位相差が1/4波長、又は1/2波長である請求項6又は7のいずれか一項に記載の位相差フィルム。

【請求項9】請求項1乃至5のいずれか一項に記載の液晶性組成物の層をラビング処理された基板上に形成した後、配向処理を行う際の温度を調節することにより、得られる位相差フィルムにおけるR_e450、R_e550、R_e650の関係を制御することを特徴とする請求項6乃至8のいずれか一項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項10】請求項1乃至5のいずれか1項に記載の液晶性組成物層をラビング処理された基板上に形成した後、配向処理を行う際の配向時間を調節することにより、得られる位相差フィルムのR_e450、R_e550、R_e650の関係を制御することを特徴とする請求項6乃至8のいずれか一項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項11】請求項6乃至8のいずれか一項に記載の位相差フィルムと偏光フィルムを積層してなる、円若しくは楕円偏光フィルム又は旋光フィルム。

【請求項12】請求項6乃至8のいずれか一項に記載の位相差フィルム、又は請求項11に記載の円若しくは楕円偏光フィルムを備えてなる画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶表示装置等の画像表示装置に有用な位相差フィルムを調製するための液晶性組成物及びそれから得られる位相差フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルサルホン等のプラスチック

フィルムを一軸延伸することにより得られる位相差フィルムは、直線偏光の偏光軸を変えたり（旋光）、直線偏光を円偏光や楕円偏光に変換する機能を有するフィルムである。この位相差フィルムには、通常、位相差が波長によって異なるいわゆる波長分散特性があり、用いる材質によって波長分散特性が異なっている。一般に用いられている位相差フィルムは、550 nmよりも長波長側の位相差値が550 nmにおける位相差値より小さく、550 nmよりも短波長側の位相差値が550 nmにおける位相差値より大きい。また短波長側ほどその傾向は顕著である。

【0003】

このことは、例えば、その位相差が波長の $1/4$ になるような位相差フィルム（いわゆる $1/4$ 波長板）を用いて反射防止フィルターを作製した場合、反射防止効果が十分に得られるのは、位相差が略 $1/4$ となるような波長領域のみで、それ以外の波長では円偏光が楕円偏光となってしまう、結果として十分な反射防止効果が得られないという問題を生じてしまう。また、その位相差が波長の $1/2$ になるような位相差フィルム（いわゆる $1/2$ 波長板）を用いて液晶プロジェクター等に用いられる旋光子を作製した場合、直線偏光を直線偏光として回転できるのは位相差が略 $1/2$ となるような波長領域のみで、それ以外の波長では直線偏光が楕円偏光となってしまう、十分な旋光効果が得られなくなってしまう。

【0004】

このような問題に対して、例えば特許文献1に記載されているように、複数の延伸フィルムをそれらの光軸を交差させて積層する方法が提案されているが、該方法では複数の延伸フィルムを用いることによる厚みの増加、さらには光軸を交差させて複数枚積層するという製造工程上の煩雑さと歩留まりの低下（光軸を交差させるために、位相差フィルムをカットしなければならない）を引き起こすという問題があった。これに対して、特許文献2に記載されているように、フィルム1枚で可視領域の広い範囲で各波長に同程度の位相差を付与できる位相差フィルムが提案されている。

【0005】

しかしながら、波長分散特性は位相差フィルムに用いられる材料によって決ま

ってしまうため、特許文献2のように1枚で波長分散特性を改善できる材料は限られていた。また、このような材料はフィルム化され、さらには一軸延伸しなければ位相差フィルムとして機能しないため、フィルム化と延伸という煩雑な工程を経なければならなかった。さらに円偏光フィルムのように、偏光フィルムの偏光軸と該位相差フィルムの遅相軸を特定の角度にして積層しなければならない場合には、1枚のフィルムであっても、一方をカットして他方と積層しなければならず、結果として歩留まりの低下を引き起こしてしまう。このような問題を解決するために、特許文献3に記載されているようなラビング処理された基板上での配向が可能な液晶性化合物及びそれらを複数混合した組成物を用いて、該化合物を特定の方向に配向させて位相差フィルムを作製する手法が知られているが、そのような方法で得られた位相差フィルムが、1枚で可視領域の広い範囲で各波長に同程度の位相差を付与できるような波長分散特性を有している例が特許文献4に記載されているものの、ラビング処理された基板上で配向させるための具体的な態様については明らかにされていなかった。

【0006】**【特許文献1】**

特開平5-100114号公報（第2-4頁）

【特許文献2】

特開2000-137116号公報（第2-4頁）

【特許文献3】

特開2000-98133号公報（第5-6頁及び第7頁）

【特許文献4】

PCT/JPO2/04523号公報（第23-24頁）

【非特許文献1】

Richard D. Gilbert 著、「Cellulosic Polymers, Blends and Composites」 Hanser Publishers 25-94頁

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の課題は、ラビング処理された基板上での配向が可能で、かつ、1枚で可視領域の広い範囲で各波長に同程度の位相差を付与できるような波長分散特性を有している位相差フィルムを簡便に得るための材料及び製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の組成を有する液晶性配合組成物を用いることにより、該組成物の層がラビング処理された基板上で配向し、該配向を固定化することで位相差フィルムを作製することができ、しかも得られた位相差フィルムが1枚で可視領域の広い範囲で各波長に同程度の位相差を付与できるような波長分散特性を有するだけでなく、該位相差フィルムの作製条件の制御により該波長分散特性をも制御できることを見出し本発明に至った。

【0009】

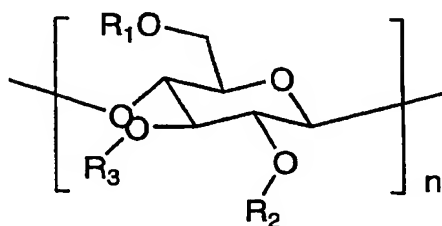
即ち、本発明は、

(1) 少なくとも1種類以上のセルロース誘導体と、少なくとも1種類以上の、前記セルロース誘導体とは別の特定方向に配向可能な液晶性化合物を必須成分として含有する液晶性配合組成物、

(2) セルロース誘導体が下記の構造を有するものである請求項1に記載の液晶性配合組成物、

【0010】

【化2】



(1)

【0011】

(式(1)中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は水素原子又は置換基であり、 R_1 、 R_2 および R_3 は同じであっても異なってもよいが、 R_1 、 R_2 及び R_3 のすべてが水素原子ということはない。また n は10以上の整数である。)

(3) 式(1)において、 R_1 、 R_2 及び R_3 がアシルオキシアルキル基及び／又はカルバモイルオキシアルキル基である(2)に記載の液晶性配合組成物、

(4) セルロース誘導体と液晶性化合物との混合比が前者が10以上90以下、後者が90以上10以下(いずれも重量比)である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の液晶性配合組成物、

(5) 請求項1乃至4のいずれか一項に記載の配合組成物と反応性化合物又は有機溶媒とからなり、リオトロピック液晶状態を示すことを特徴とするリオトロピック液晶性配合組成物、

(6) 請求項1乃至5のいずれか一項に記載の液晶性配合組成物をラビング処理された基板上で配向させてなる位相差フィルム、

(7) 波長450nmにて測定した位相差値(Re_{450})と波長550nmにて測定した位相差値(Re_{550})及び波長650nmにて測定した位相差値(Re_{650})の間に、 $Re_{450} \leq Re_{550} \leq Re_{650}$ の関係が成立するように調整されてなる請求項6に記載の位相差フィルム、

(8) 位相差が $1/4$ 波長、又は $1/2$ 波長である請求項6又は7のいずれか一項に記載の位相差フィルム、

【0012】

(9) 請求項1乃至5のいずれか一項に記載の液晶性組成物の層をラビング処理された基板上に形成した後、配向処理を行う際の温度を調節することにより、得られる位相差フィルムにおける Re_{450} 、 Re_{550} 、 Re_{650} の関係を制御することを特徴とする請求項6乃至8のいずれか一項に記載の位相差フィルムの製造方法、

(10) 請求項1乃至5のいずれか1項に記載の液晶性組成物層をラビング処理された基板上に形成した後、配向処理を行う際の配向時間を調節することにより、得られる位相差フィルムの Re_{450} 、 Re_{550} 、 Re_{650} の関係を制御

することを特徴とする請求項6乃至8のいずれか一項に記載の位相差フィルムの製造方法、

(11) 請求項6乃至8のいずれか一項に記載の位相差フィルムと偏光フィルムを積層してなる、円若しくは楕円偏光フィルム又は旋光フィルム、

(12) 請求項6乃至8のいずれか一項に記載の位相差フィルム、又は請求項11に記載の円若しくは楕円偏光フィルムを備えるてなる画像表示装置、に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明を詳細に説明する。

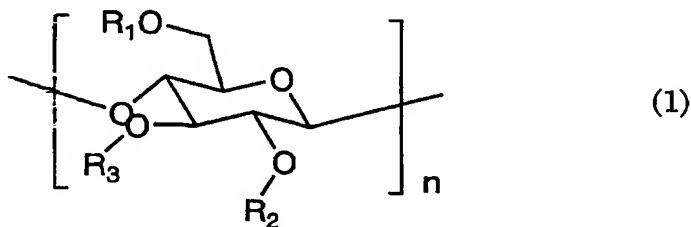
本発明の位相差フィルムは、セルロース誘導体と該セルロース誘導体とは別の特定の特性を有する液晶性化合物とを含有する液晶性配合組成物を特定の方向に配向させることにより得られる。セルロース誘導体は液晶性を示すことが多いが、セルロース誘導体がサーモトロピック液晶又はリオトロピック液晶のいずれの場合も本発明の液晶性配合組成物に用いることが出来る。

【0014】

本発明において使用しうるセルロース誘導体としては、セルロースそのものや、式(1)

【0015】

【化3】



【0016】

に示すように、セルロースの水酸基を化学修飾したものが挙げられる。式(1)

において、 R_1 、 R_2 、 R_3 はセルロース水酸基のプロトン又は置換基を示し、置換基の構造は同一でも異なるものでも良い。また、異なる置換基の場合、それぞれの置換基の存在比は任意の割合で良い。また、 n は10以上の整数であることが好ましく、より好ましくは50以上、さらに好ましくは100以上であるのが良い。

【0017】

式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基のようなアルキル基、アセチル基、プロピオニル基のようなアシル基、硝酸エステル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシエチル基のようなヒドロキシアルキル基、更にはこのヒドロキシアルキル基をアシル化又はカルバモイル化したもの等が挙げられる。これらのうちで、好ましいものはセルロースをヒドロキシアルキル化した後、カルバモイル化又はアシル化したものである。具体的には、 R_1 、 R_2 又は R_3 が $Y-CO-O-R$ -基又は $Z-NH-CO-O-R$ -基で示されるものである。ここで R としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基等が、 Y としては、(メタ)アクリル基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ベンジル基、1-ナフチルメチル基、トリフルオロメチル基、アミノメチル基、2-アミノエチル基、3-アミノ- n -プロピル基、4-アミノ- n -ブチル基、若しくはそれらのアミノ基がさらにアミドやウレタンに変換された置換基、ヒドロキシ置換(C1~C4)アルキル基、若しくはそのヒドロキシル基が更に(C1~C14)アシル基若しくは(C1~C10)アルキル基で置換された基、(C1~C3)アルキル基で置換されていてもよいビニル基、シアノビフェニルオキシ(C3~C10)アルキル基、アセチレン基及びシンナモイル基等の炭素数1~10の不飽和結合を有する脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フルオレニル基、ビフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基等の芳香族基を有するアシル基が、又 Z としては、(メタ)アクリル基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシ

ル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ベンジル基、1-ナフチルメチル基、トリフルオロメチル基等がそれぞれ挙げられる。

これらセルロース誘導体は、目的とする本発明の液晶性配合組成物の液晶性を示す温度範囲や、複屈折性、波長分散特性、粘度、配向のし易さ、加工性、反応性等に応じて適宜1種又は複数の置換基が選択される。又、セルロースの水酸基の置換度合いについても、目的とする本発明の液晶性配合組成物の液晶性を示す温度範囲や、複屈折性、波長分散特性、粘度、配向のし易さ、加工性、反応性等に応じて適宜選択される。

【0018】

本発明の、特定方向への配向が可能な液晶性配合組成物は、セルロース誘導体と該セルロース誘導体とは別の液晶性化合物を配合した配合組成物が、液晶性化合物由来の、又は液晶性化合物とセルロース誘導体の両方に起因する液晶性を持つことを特徴とする。本発明の液晶性配合組成物に用いるセルロース誘導体とは異なる液晶性化合物としては、サーモトロピックかつネマチック相を呈する液晶性を持ち、セルロース誘導体との相溶性が高いことが好ましい。そのような低分子液晶の具体例としては、例えば、TL-202（商品名、メルク社製、低分子液晶の混合物）、K-15（商品名、メルク社製、4-シアノー-4'-ペンチルビフェニル）、4-（4'-シアノー-4-ビフェニルイルオキシ）-ブチルアクリレートや、特許文献3に記載のアクリロイル基を有する液晶性化合物、及びそれらの混合物、LPPF-301-CP（商品名、バンティコ社製、アクリレート系低分子液晶）等のアクリレート系低分子液晶が挙げられる。

本発明においては紫外線照射による液晶層の固定化が容易であるという理由からアクリレート系低分子液晶を使用するのが好ましい。

【0019】

本発明の配合組成物が液晶性を示す範囲は、配合するセルロース誘導体の種類及びセルロース誘導体とは異なる液晶性化合物の種類によって異なるが、セルロース誘導体と該液晶性化合物との混合比が前者が10以上90以下、後者が90以上10以下、より好ましくは前者が15以上70以下、後者が85以上30以下程度である（いずれも重量比）。特にセルロース誘導体と該液晶性化合物との

混合比が、前者が20以上50以下、後者が80以上50以下（いずれも重量比）である場合には、該混合比の組成物層を適当な条件下でラビングした基板上に形成することによってラビング方向に配向させることができるだけでなく、該配向状態を固定化もしくは維持することにより得られる本発明の位相差フィルムの波長450nmにて測定した位相差値（Re450）と波長550nmにて測定した位相差値（Re550）及び波長650nmにて測定した位相差値（Re650）が、 $Re450 \leq Re550 \leq Re650$ の関係になり、しかも可視領域の広い範囲で各波長に同程度の位相差を付与できるため、特に好ましい。

【0020】

本発明の液晶性配合組成物には、組成物の液晶性を損なわない範囲で、セルロース誘導体及びセルロース誘導体とは異なる液晶性化合物以外の配合成分を加えても良い。これらの配合成分は液晶性配合組成物の液晶性や配向性、加工性、成分の相溶性を調節したり、液晶性配合組成物を特定の方に配向させた後に、該配向を固定化する目的で加えられる。

【0021】

本発明においては配向状態を固定化する目的で、本発明の液晶性配合組成物に、配合成分として硬化性成分を含有せしめることが出来る。その場合、通常、液晶性化合物は扱う温度範囲が決まっているので、重合時の温度変化が比較的少ない紫外線照射による光重合による固定化が好ましく、そのような光重合を行う際には（メタ）アクリレート化合物を用いることが好ましい。

【0022】

（メタ）アクリレート化合物としては例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートと1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートとイソホロンジイソシアネートとの反応生成物、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（メタアクリロキシ

エチル) イソシアヌレート、グリセロールトリグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸との反応生成物、カプロラクトン変性トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸との反応生成物、トリグリセロールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸との反応生成物、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸との反応生成物、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸との反応生成物、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸との反応生成物、ビス (アクリロキシエチル) ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス (メタアクリロキシエチル) ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸との反応性生物、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、アクリロイルモルホリン、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート、エチルカルビトール (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、2-シアノエチル (メタ) アクリレート、ブチルグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸との反応生成物、ブトキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ブ

タンジオールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、複数を混合して用いても良い。このような反応性化合物を用い、適切な条件下で重合させることにより、所望の配向状態を固定化することができる。

【0023】

また、反応性化合物による固定化剤を使用することなしに、該組成物が配向状態を維持できる場合には、通常有機溶媒として用いられる化合物を配合することも出来る。このような化合物には、配合により配合組成物の液晶性を損なわない範囲で用いることが出来るが、例えば、ヘキサン、ヘプタン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、トリエチルアミン、2-ブタノン、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の脂肪族炭化水素や脂肪族ケトン、脂肪族アミン、脂肪族アルコール、さらにはベンゼン、トルエン、キシレン、ベンジルアルコール、ベンジルアミン等の芳香族炭化水素や芳香族アミン、芳香族アルコールが挙げられる。これらの化合物は1種類のみ配合しても良いし、複数成分を配合しても良い。

【0024】

このように得られた配合組成物は、例えば、ラビングした基板上に塗布し、次いで有機溶媒として用いられる化合物があれば加熱等により該化合物を除去することにより、残った組成物がラビング方向に配向し、かつ、そのまま固定化することができる。配合組成物が液晶性を損なわない範囲としては、重量比で、上記反応性化合物や有機溶剤のような配合成分1に対して、セルロース誘導体と低分子液晶化合物の合計が3以上、より好ましくは6以上、さらに好ましくは9以上程度である。このように反応性化合物や有機溶剤を加えた場合においても液晶性を維持した状態（リオトロピック液晶状態という）の組成物はリオトロピック液晶性配合組成物ということができる。

【0025】

光重合開始剤としては、通常紫外線硬化型樹脂に使用される化合物を用いることができる。用いる化合物の具体例としては、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1（チバスペシャリティーケ

ミカルズ製イルガキュアー 907)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバスペシャリティーケミカルズ製イルガキュアー 184)、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン(チバスペシャリティーケミカルズ製イルガキュアー 2959)、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン(メルク製ダロキュアー 953)、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン(メルク製ダロキュアー 1116)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(チバスペシャリティーケミカルズ製イルガキュアー 1173)、ジエトキシアセトフェノン等のアセトフェノン系化合物、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(チバスペシャリティーケミカルズ製イルガキュアー 651)等のベンゾイン系化合物、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン(日本化薬製カヤキュアー MBP)等のベンゾフェノン系化合物、チオキサノン、2-クロルチオキサノン(日本化薬製カヤキュアー CTX)、2-メチルチオキサノン、2,4-ジメチルチオキサノン(カヤキュアー RTX)、イソプロピルチオキサノン、2,4-ジクロロチオキサノン(日本化薬製カヤキュアー CTX)、2,4-ジエチルチオキサノン(日本化薬製カヤキュアー DETX)、2,4-ジイソプロピルチオキサノン(日本化薬製カヤキュアー DITX)等のチオキサノン系化合物等が挙げられる。これらの光重合開始剤は1種類でも複数でも任意の割合で混合して使用することができる。

【0026】

ベンゾフェノン系化合物やチオキサノン系化合物を用いる場合には、光重合反応を促進させるために、助剤を併用することも可能である。そのような助剤としては例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、n-ブチルアミン、n-メチルジエタノールアミン、ジエチ

ルアミノエチルメタアクリレート、ミヒラーケトン、4, 4'-ジエチルアミノフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等のアミン系化合物が挙げられる。前記光重合開始剤の含有量は、(メタ)アクリレート化合物(液晶ポリマー中にアクリロイル基がある場合には、これも含む)100重量部に対して、好ましくは0.5重量部以上10重量部以下、より好ましくは2重量部以上8重量部以下程度がよい。また、助剤は光重合開始剤に対して、0.5倍から2倍量程度がよい。

【0027】

また、紫外線の照射量は、該液晶性配合組成物の種類、光重合開始剤の種類と添加量、膜厚によって異なるが、100~1000 mJ/cm²程度がよい。また、紫外線照射時の雰囲気は空気中でも窒素などの不活性ガス中でもよいが、膜厚が薄くなると、酸素障害により十分に硬化しないため、そのような場合は不活性ガス中で紫外線を照射して硬化させるのが好ましい。

【0028】

本発明の液晶性配合組成物はラビング処理された基板上で配向するため、該配向状態を固定化もしくは維持することにより、本発明の位相差フィルムを作製することができる。具体的な方法としては、例えば、本発明の液晶性配合組成物もしくはリオトロピック液晶性配合組成物を塗布しやすいように適当な溶剤、(例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メチル等の酢酸エステル類；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類の他、メチルエチルケトン、アセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、アニソール、ヘキサン、ヘプタン等)で希釈し、次いで、ラビング処理した基板のラビング処理面上へ塗布するなどして積層し、加熱等により溶剤を除去後、あるいは溶剤を除去する過程において、該組成物が液晶状態を保持できる適当な条件下に保持することにより、例えばラビング方向と同じ方向に配向させることができる。完全にラビング方向と実際の該組成物の配向方向とが一致していても、ラビング方向に対する該組成物の配向方向を把握することにより、任意方向への配向が可能になる。次いで該配向状態を上記の方法(反応性化合物が含

有されていれば、光重合開始剤の存在下で、紫外線を照射すること等)にて固定化することにより本発明の位相差フィルムを得ることができる。このとき、得られる位相差フィルムの位相差値は、配向した該組成物の複屈折と該組成物層の厚さの積によって決まるため、目的とする位相差フィルムの位相差値に応じて適宜調節すればよい。

【0029】

本発明でラビング処理を行う場合に用いられる基板としては、例えば、トリアセチルセルロースのフィルムや、ガラス板表面に形成したポリイミドやポリビニルアルコール薄膜等が挙げられる。また、本発明においてラビング処理は、金属ロールやプラスチックロールに、ナイロン、レーヨン、コットンなどのベルベツト状のいわゆるラビング布を張り付けてラビングロールを作製し、次いでこのラビングロールを回転させながら該基板表面に接触させ、ラビングロールもしくは基板を一方向に動かすことにより該基板表面を処理する方法である。基板が長尺のプラスチックフィルムの場合には、ラビングロールを固定した状態で高速回転させ、基板をラビングロールに接触させながら搬送させることにより、連続的にラビング処理を行うことも可能である。ラビング処理の条件は、用いる基板の種類や本発明の液晶性配合組成物の配合組成、ラビングロールの直径やロールの接触移動回数又は回転数及び回転方向、該基板又はラビングロールの移動速度及び基板へのラビングロールの押し付けの強さなどによって異なるために適宜設定される。

【0030】

本発明の液晶性配合組成物を用いて作製した位相差フィルムは、波長450nmにて測定した位相差値(Re450)と波長550nmにて測定した位相差値(Re550)及び波長650nmにて測定した位相差値(Re650)の間に、 $Re450 \leq Re550 \leq Re650$ で示される波長分散特性を有することが好ましい。この波長分散特性は該組成物を配向させる際の温度や時間により制御できる。ラビング処理された基板上にて配向処理する際の温度を変えることによって、得られる本発明の位相差フィルムの波長分散特性を制御する場合、例えば、ラビング処理した基板上において、本発明の液晶性配合組成物の配合組成をセ

ルコース誘導体と液晶性化合物との混合比が前者が30、後者が70にして、40℃にて配向させて得た位相差フィルムの波長450nmでの位相差比 ($Re\ 450 / Re\ 550$) 及び波長650nmでの位相差比 ($Re\ 650 / Re\ 550$) が0.75及び1.06の場合、配向させる温度を55℃に変えることにより ($Re\ 450 / Re\ 550$) 及び ($Re\ 650 / Re\ 550$) を0.76及び1.07にすることができる。

【0031】

また、液晶性配合組成物をラビング処理された基板上にて配向処理する際の時間を変えることによって、得られる本発明の位相差フィルムの波長分散特性を制御する場合には、例えば、本発明の液晶性配合組成物の配合組成をセルコース誘導体と液晶性化合物との混合比が前者が20、後者が80になるように調整し、40℃で、30分配向処理させて得た位相差フィルムの波長450nmでの位相差比 ($Re\ 450 / Re\ 550$) 及び波長650nmでの位相差比 ($Re\ 650 / Re\ 550$) が0.84及び1.01の場合、配向させる時間を22時間に変えることにより ($Re\ 450 / Re\ 550$) 及び ($Re\ 650 / Re\ 550$) を0.69及び1.07にすることができる。

【0032】

このようにして得られた本発明の位相差フィルムの遅相軸と使用した偏光フィルムの吸収軸とを所定の角度となるように積層することにより、本発明の楕円偏光フィルムを得ることができる。また、本発明の位相差フィルムの550nmにおける位相差値を約137nmにし、偏光フィルムの吸収軸と該位相差フィルムの遅相軸とのなす角が45°になるように積層することにより本発明の円偏光フィルムを得ることができる。さらに、本発明の位相差フィルムの550nmにおける位相差値を約275nmにし、偏光フィルムの吸収軸と該位相差フィルムの遅相軸とのなす角が45°になるように積層することにより本発明の旋光フィルムを得ることができる。こうして得られた本発明の円偏光フィルムを例えば反射型もしくは反射半透過型液晶表示装置に用いることにより、又は、本発明の旋光フィルムを液晶プロジェクターに用いることにより、本発明の画像表示装置を得ることができる。特に円偏光板の波長分散特性が、可視領域の各波長に対して概

ね $1/4$ 波長となるような位相差であれば、広い波長範囲で直線偏光を円偏光に変換できるため、通常のポリカーボネートを用いた円偏光板よりも優れた反射防止効果やコントラスト向上効果を有する画像表示装置を得ることができる。

【0033】

本発明の偏光旋光フィルムは、位相差フィルムの波長分散特性が、可視領域の各波長に対して概ね $1/2$ 波長となるような位相差であれば、広い波長範囲で直線偏光の偏光軸を楕円偏光にすることなく回転することができるため、例えば液晶プロジェクターに用いることにより、光の利用効率を向上させたり、光の吸収による偏光フィルムの劣化を防いだりすることができる。本発明の位相差フィルムは、ラビング処理によりラビング方向に液晶性配合組成物を配向させることができる。従って、例えば、ロール状の長尺高分子フィルムを用い、長尺方向から 45° の方向にラビング処理した後、本発明の液晶性配合組成物層を形成し、ラビング方向に配向させることで、遅相軸が長尺方向から 45° 傾いた位相差フィルムを作製することができる。この位相差フィルムと偏光フィルム（通常の一軸延伸により得られる偏光フィルムはロール状であり、長尺方向が吸収軸となっている）とをロールツウロールで積層することにより、上記円偏光フィルムや旋光フィルムが得られる。これは従来のように各々の一軸延伸された偏光フィルムと位相差フィルム的一方をカットして積層する場合と比べて大幅に歩留まりを向上させることができる。

【0034】

【実施例】

以下実施例と比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

【0035】

実施例 1

ヒドロキシプロピルセルロース HPC（アルドリッチ社製、分子量 100,000）30.0 g を入れた反応容器内にアセトン 900 ml を添加し浴温 80°C にて還流溶解した。完全に溶解したのを確認した後、反応液の温度を室温まで下げて、トリエチルアミンを 76.1 ml、次いで塩化ピバロイル 62.2 ml を

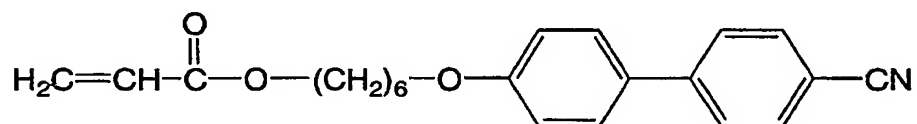
添加した。5分間室温で撹拌した後、浴温75℃にて4時間半撹拌した。ホーロー容器に18Lの水を入れて撹拌し、これに反応溶液を添加した後しばらく静置した。この再沈殿操作により析出した沈殿物を数回流水洗浄した後、アセトン1.8Lに熱時溶解した。18Lの水を用いて再び再沈殿操作を行い、結晶の流水洗浄後、目的のピバロイル化ヒドロキシプロピルセルロース((CH₃)₃CO-)HPCを31.0g得た。反応原料HPCの水酸基モル数に対するピバロイル基の置換度は約70%であった。この化合物はキャストフィルムのシェアリングにより、液晶性を持つセルロース特有なテクスチャが観察された。

【0036】

次にこのピバロイル化ヒドロキシプロピルセルロース1に対してメチルエチルケトン9を加え、膨潤溶解させて固形分10重量%の溶液とした。これに液晶性化合物として特許文献3に記載の紫外線硬化型液晶性化合物の混合物(以下特許文献3に記載の化合物と示す)、即ち

【0037】

【化4】

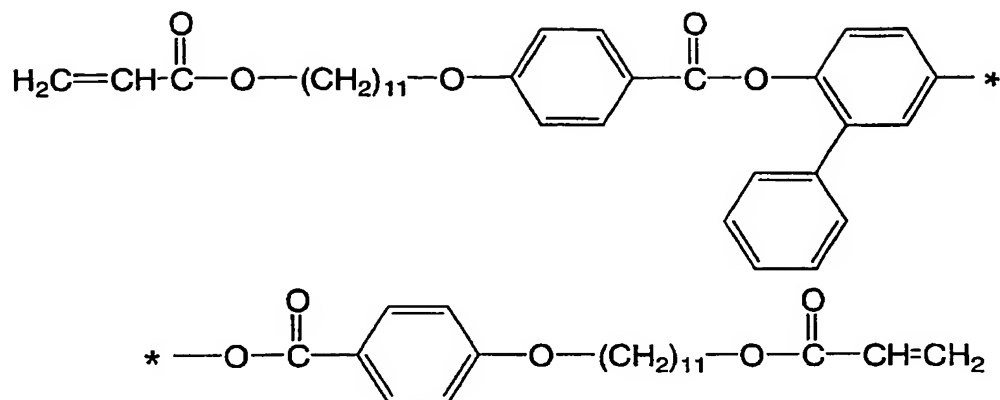


【0038】

25重量部

【0039】

【化5】



【0040】

(式において、*は直接結合していることを示す。)

75重量部の混合物を、また反応性化合物として1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート(カヤラッドHDDA, 日本化薬社製), 光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバスペシャリティーケミカルズ製イルガキュアー184)を、セルロース誘導体:液晶性化合物:反応性化合物:光重合開始剤:メチルエチルケトンの重量比が20:80:2:4:180になるように混合して本発明の液晶性配合組成物を得た。

次にガラス板の上にポリビニルアルコールKM-11(日本合成化学工業社製)の1%水溶液を塗布して熱風乾燥した後、ラビング布YA-20Rを巻きつけたロールで20回ラビングした。これに先に調製した液晶性配合組成物の溶液をバーコーターRDS-04を用いて塗布し、100℃にて1分間乾燥後100℃ホットプレート上で30秒間保持した。この後、高圧水銀灯(80W/cm)を照射して塗布面を固定化し、本発明の位相差フィルムを得た。得られた位相差フィルムの位相差値は86nmであった。次に自動複屈折計(KOBRA-21ADH、王子計測製)を用いて、この位相差フィルムの各波長における位相差値を測定し、550nmに対する位相差値と各波長での位相差値の比(波長分散特性)を求めた。結果を図1に示した。

【0041】

実施例2

ヒドロキシプロピルセルロース HPC (アルドリッチ社製、分子量 100,000) 5.0 g を入れた反応容器内にアセトン 100 ml を添加し、浴温 80℃ にて還流溶解した。完全に溶解したのを確認した後、反応液の温度を室温まで下げ、塩化アクリロイル 12.5 ml を加え室温で 1 時間、還流下で 1 時間半撈拌した。その後、室温にて塩化プロピオニル 5.0 ml を加え 30 分間撈拌して、還流下 1 時間半撈拌した。反応内容物を水 3 L にあけて再沈殿を行い、析出した結晶を水洗した。次に結晶をアセトン 100 ml で熱溶解した後、水 3 L を用いて再沈殿操作を 3 回繰り返した。水をよく切った後、遮光条件下真空乾燥し、アクリロイル-プロピオニル化ヒドロキシプロピルセルロース ($\text{CH}_2\text{CHCOO}-$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}-$) HPC 5.0 g を得た。反応原料 HPC の水酸基のモル数に対するアクリロイル基の置換度は約 30%、プロピオニル基の置換度は約 30% であった。この化合物はコレステリック液晶特有の選択反射を持ち、キャストフィルムをシェアリング時にコレステリック液晶性セルロース特有なテクスチャも観察された。次にこのアクリロイル-プロピオニル化ヒドロキシプロピルセルロース 1 に対してメチルエチルケトン 9 を加え、膨潤溶解させて固形分 10 重量% の溶液とした。これに液晶性化合物兼反応性化合物として実施例 1 で用いた特許文献 3 に記載の化合物を添加し、さらに光重合開始剤として 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバスペシャリティーケミカルズ製イルガキュアー 184) を加え、セルロース誘導体：液晶性化合物：光重合開始剤：メチルエチルケトンの重量比が 20：80：4：180 になるように混合し、本発明の液晶性配合組成物を得た。

【0042】

次にガラス板の上にポリビニルアルコール KM-11 の 1% 水溶液を塗布して熱風乾燥した後、ラビング布 YA-20R を巻きつけたロールで 50 回ラビングした。これに先に調製した液晶性配合組成物の溶液をバーコーター RDS-06 を用いて塗布し、100℃ にて 1 分間乾燥後、100℃ ホットプレート上で 30 秒間保持した。この後、高圧水銀灯 (80 W/cm) を照射して塗布面を固定化し、本発明の位相差フィルムを得た。得られた位相差フィルムの位相差値は 67 nm であった。次に実施例 1 と同様に波長分散特性を求めた。結果を図 1 に示した

。

【0043】

実施例 3

実施例 1 で用いたピバロイル化ヒドロキシプロピルセルロース 7.1 重量部と、液晶性化合物として実施例 1 で用いた特許文献 3 に記載の化合物の混合物を 28.6 重量部、メチルエチルケトン を 64.3 重量部用いて、乾燥後のセルロース誘導体濃度が 20 重量%になるように本発明の液晶性配合組成物の溶液を調製した。

次にガラス板の上にポリビニルアルコール KM-11 の 1% 水溶液を塗布して熱風乾燥した後、ラビング布 YA-20R で 50 回ラビングした。これに先に調製した液晶性配合組成物の溶液をバーコーター RDS-06 で塗布し、100℃にて 1 分間乾燥後、100℃ホットプレート上で 30 秒間、室温で 72 時間保持し、本発明の位相差フィルムを得た。得られた位相差フィルムの位相差値は 97 nm であった。次に実施例 1 と同様に波長分散特性を求めた。結果を図 1 に示した。

【0044】

実施例 4

実施例 1 で用いたピバロイル化ヒドロキシプロピルセルロース 8.1 重量部と、液晶性化合物として実施例 1 で用いた特許文献 3 に記載の化合物を 18.9 重量部、メチルエチルケトン を 73 重量部用いて、乾燥後のセルロース誘導体濃度が 30 重量%になるように本発明の液晶性配合組成物を調製した。実施例 1 と同様な方法にて測定した位相差フィルムの位相差値は 116 nm であった。次に実施例 1 と同様に波長分散特性を求めた。結果を図 1 に示した。

【0045】

実施例 5

実施例 1 で用いたピバロイル化ヒドロキシプロピルセルロース 8.7 重量部と、液晶性化合物として実施例 1 で用いた特許文献 3 に記載の化合物を 13.0 重量部、メチルエチルケトン を 78.3 重量部用いて、乾燥後のセルロース誘導体濃度が 40 重量%になるように本発明の液晶性配合組成物を調製した。実施例 1

と同様な方法にて測定した位相差フィルムの位相差値は 82 nm であった。次に実施例 1 と同様に波長分散特性を求めた。結果を図 1 に示した。

【0046】

実施例 6

実施例 3 で用いた本発明の位相差フィルム作製時の乾燥後の保持条件を 40℃、22 時間とした。得られた位相差フィルムの位相差値は 121 nm であった。次に実施例 1 と同様に波長分散特性を求めた。結果を図 2 に示した。

【0047】

実施例 7

実施例 3 で用いた本発明の位相差フィルム作製時の乾燥後の保持条件を 55℃、28 時間とした。得られた位相差フィルムの位相差値は 37 nm であった。次に実施例 1 と同様に波長分散特性を求めた。結果を図 2 に示した。

【0048】

実施例 8

実施例 3 で用いた本発明の位相差フィルム作製時の乾燥後の保持条件を 40℃、30 分とした。得られた位相差フィルムの位相差値は 137 nm であった。次に実施例 1 と同様に波長分散特性を求めた。結果を図 3 に示した。

【0049】

実施例 9

実施例 3 で用いた本発明の位相差フィルム作製時の乾燥後の保持条件を 40℃、6 時間とした。得られた位相差フィルムの位相差値は 101 nm であった。次に実施例 1 と同様に波長分散特性を求めた。結果を図 3 に示した。

【0050】

比較例

ポリカーボネート位相差フィルム（位相差値は 140 nm）の波長分散特性を実施例 1 と同様に評価した結果を図 1 に示した。

【0051】

実施例 1～5 及び比較例の各位相差フィルムの波長分散特性の比較結果より、本発明の位相差フィルムは、550 nm よりも長波長側の位相差値が 550 nm

における位相差値よりも大きく、550 nmよりも短波長側の位相差値が550 nmにおける位相差値よりも小さくなっており、しかも各波長に対して略等しい位相差を付与していることが分かる。また実施例6～7の比較結果より、本発明の位相差フィルム作製時、位相差フィルムの保持温度を変えることで波長分散特性も変化することが分かる。さらに実施例8～9の比較結果より、本発明の位相差フィルム作製時、位相差フィルムの保持時間を変えることで波長分散特性も変化することが分かる。

【0052】

【発明の効果】

本発明は、セルロース誘導体及び液晶性化合物とを含有する液晶性配合組成物であって、これを特定の方向に配向させることにより位相差フィルムを作製することができる。この位相差フィルムを用いることにより、複数の位相差フィルムを積層することなしに様々な波長分散特性を有する位相差フィルムを作製できる。こうして得られた位相差フィルムは、偏光フィルムと組み合わせた円又は楕円偏光フィルム、旋光フィルムとして様々な画像表示装置に用いることができ、優れた反射防止効果やコントラスト向上効果、複屈折補償効果等を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

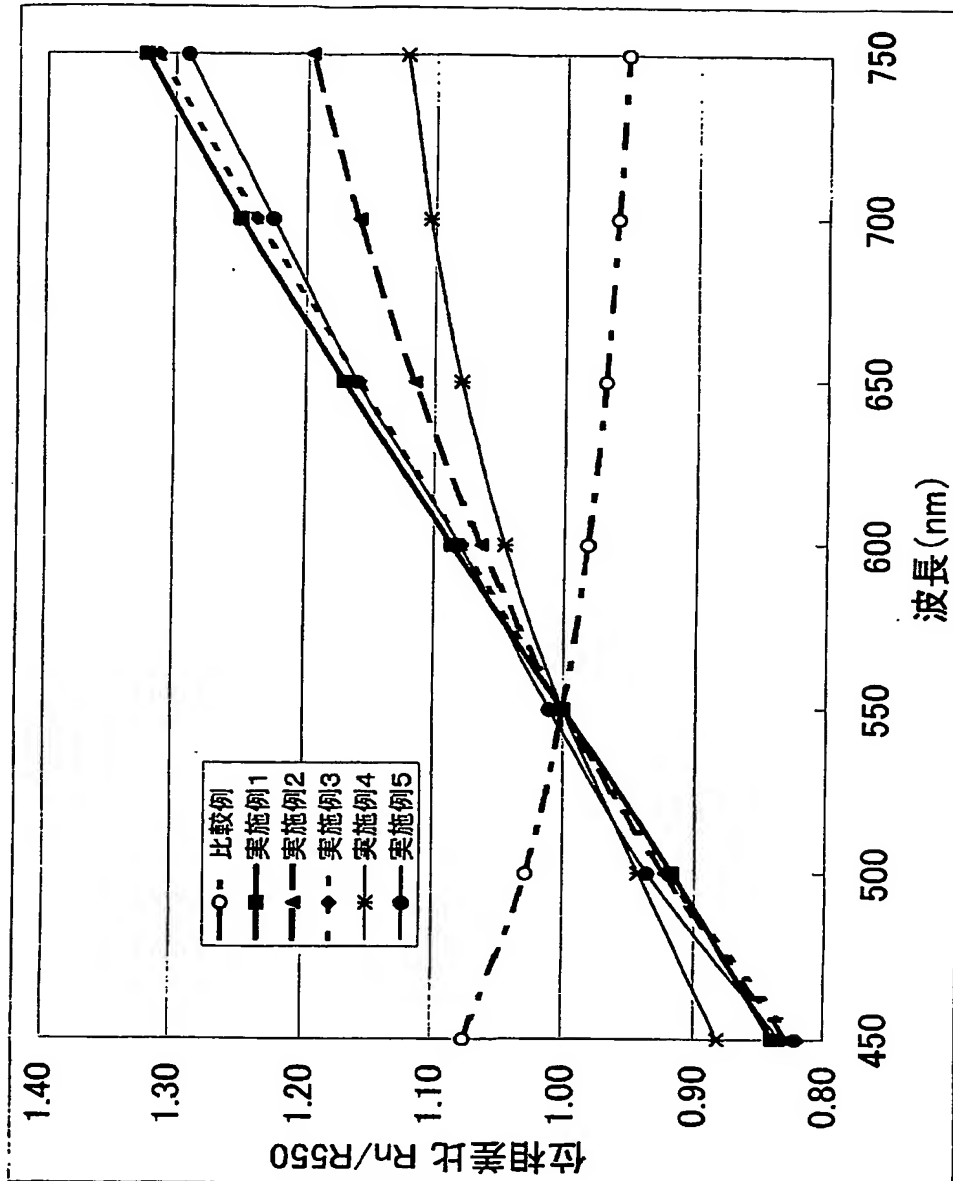
【図1】 実施例1～5及び比較例で測定した、波長分散特性を示すグラフである。

【図2】 実施例6～7で測定した、波長分散特性を示すグラフである。

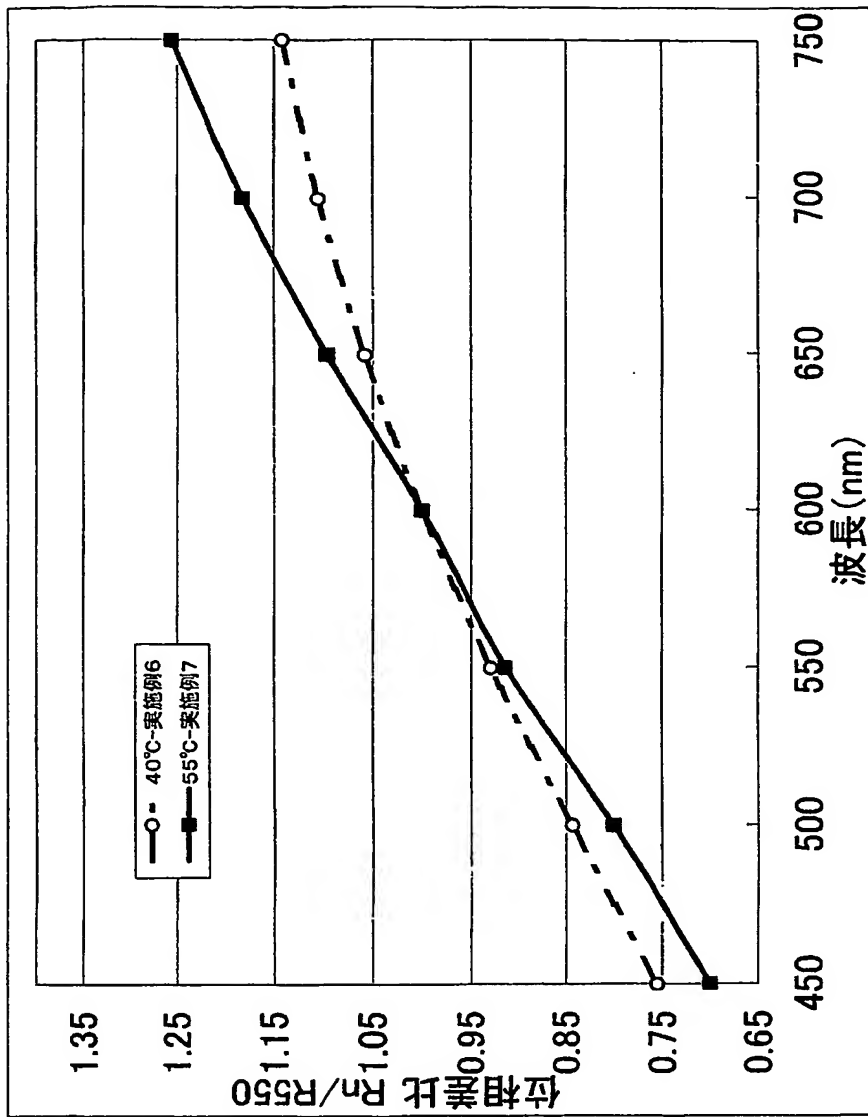
【図3】 実施例8～9で測定した、波長分散特性を示すグラフである。

【書類名】 図面

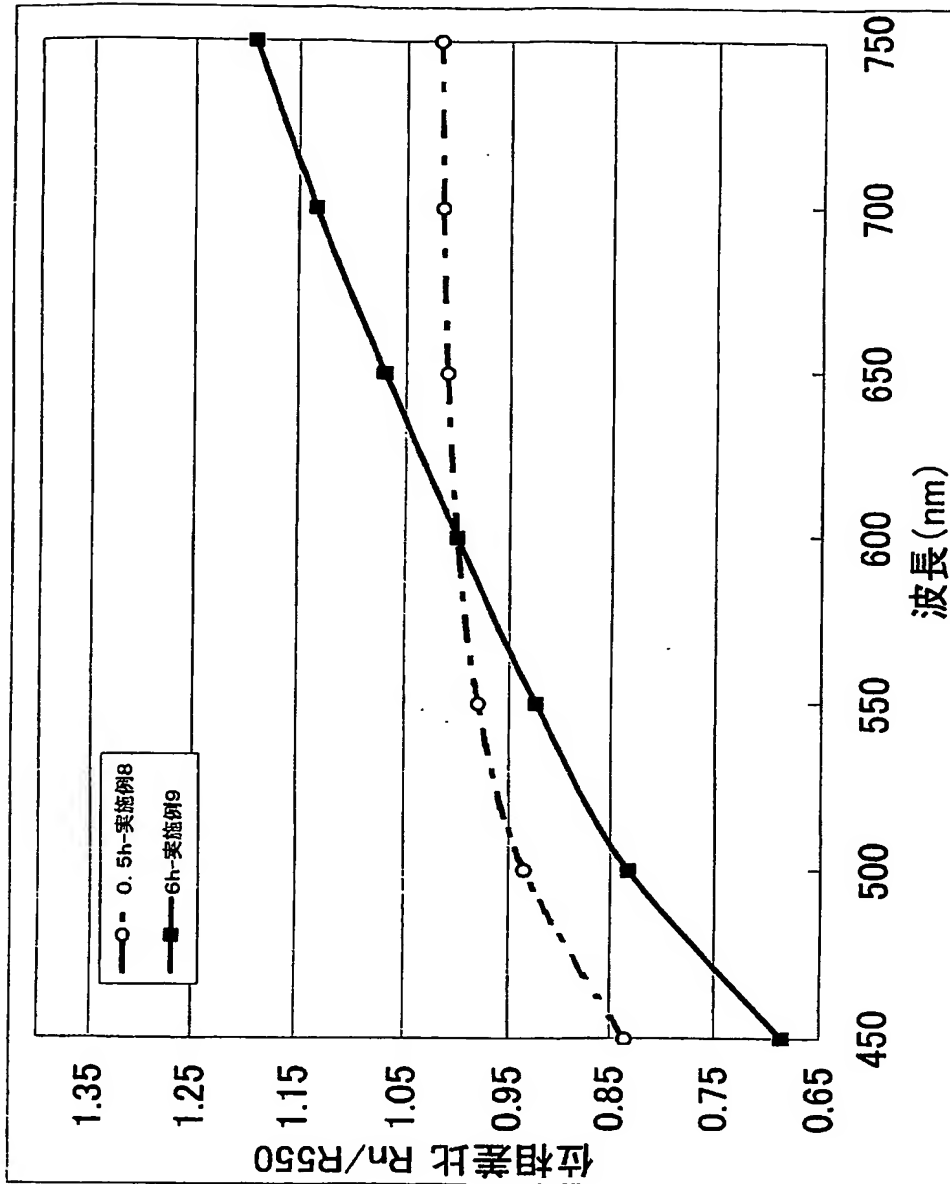
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【課題】 複数の位相差フィルムを積層することなしに様々な波長分散特性を有する位相差フィルムを提供する。

【解決方法】 セルロース誘導体及び液晶性化合物とを含有する液晶性配合組成物及びこれを特定の方向に配向させてなる位相差フィルム。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-325656
受付番号	50201692603
書類名	特許願
担当官	小松 清 1905
作成日	平成 15 年 1 月 10 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年11月 8日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000004086
【住所又は居所】	東京都千代田区富士見 1 丁目 1 1 番 2 号
【氏名又は名称】	日本化薬株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	594190998
【住所又は居所】	新潟県中頸城郡板倉町大字稲増字下川原 1 9 2 番 地 6
【氏名又は名称】	株式会社ポラテクノ

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 2 5 6 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 0 8 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区富士見 1 丁目 1 1 番 2 号

氏 名

日本化薬株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 2 5 6 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 4 1 9 0 9 9 8]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 0 月 2 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区富士見一丁目 1 1 番 2 号

氏 名

株式会社ポラテクノ

2. 変更年月日

2 0 0 2 年 4 月 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

新潟県中頸城郡板倉町大字稻増字下川原 1 9 2 番地 6

氏 名

株式会社ポラテクノ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.